

DERWENT-ACC-NO: 2001-126927

DERWENT-WEEK: 200114

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Reversible recording medium having a cholesteric liquid crystal heat-sensitive recording layer containing a spacing member and recording method using it

PATENT-ASSIGNEE: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY[AGEN] , MATSUDA H[MATSI],
OKAMURA SEIYU KK[OKMR], RICOH KK[RICO], TAMAKI N[TAMAI]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0343438 (December 2, 1998)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|-----------------|-----------------|----------|
| PAGES MAIN-IPC | | |
| JP 2000225772 A | August 15, 2000 | N/A |
| 008 B41M 005/36 | | |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO |
|--------------------|-----------------|----------------|
| APPL-DATE | | |
| JP2000225772A | N/A | 1999JP-0277381 |
| September 29, 1999 | | |

INT-CL (IPC): B41M005/36, G02F001/13

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000225772A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A reversible recording medium has a cholesteric liquid crystal heat-sensitive recording layer containing a spacing member.

DETAILED DESCRIPTION - In a reversible recording layer made of a heat-sensitive recording material composed of a cholesteric liquid crystal compound or a mixture containing the compound between two substrates, at least one of them is transparent, the recording layer is

selected from (1)-(3) and contains a spacing member. (1) a recording layer forming a white state by raising all or some areas of a heat-sensitive recording material to the temperature of isotropic phases, then, cooling the material to the temperature showing cholesteric reflective color, then, quenching the material to fix the color and heating it again to crystallize part of it; (2) a recording layer forming a white state by raising all or some areas of a heat-sensitive recording material to the temperature of isotropic phases, then, quenching the material to turn parts of the layer to amorphous phases; (3) a recording layer heating all or some areas of a recording layer to the temperature showing isotropic phases or cholesteric liquid crystal phases at high temperature, then, cooling the material to ordinary temperature of less than glass transition point of a cholesteric liquid crystal compound by selecting proper cooling velocity according to required wavelength and fixing cholesteric reflective color on the cooled area.

USE - None given.

ADVANTAGE - The medium can form good and uniform recording images because the thickness isotropic phases or cholesteric liquid crystal phases of a cholesteric liquid crystal heat-sensitive recording layer can be kept uniformly.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/4

TITLE-TERMS: REVERSE RECORD MEDIUM CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL HEAT SENSITIVE

RECORD LAYER CONTAIN SPACE MEMBER RECORD METHOD

DERWENT-CLASS: G05 L03 P75 P81 U11 V07

CPI-CODES: G06-A; G06-F08; G06-G18; L03-D01D1; L03-G04B;

EPI-CODES: U11-A03A; V07-K10A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-037056
Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-093673

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-225772

(P2000-225772A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 4 1 M 5/36

B 4 1 M 5/26

1 0 2

G 0 2 F 1/13

1 0 2

G 0 2 F 1/13

1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-277381

(22) 出願日 平成11年9月29日 (1999.9.29)

(31) 優先権主張番号 特願平10-343438

(32) 優先日 平成10年12月2日 (1998.12.2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100094466

弁理士 友松 英爾 (外2名)

(71) 出願人 597072486

玉置 信之

茨城県つくば市並木2丁目305-101

(71) 出願人 597072464

松田 宏雄

茨城県つくば市吾妻1丁目408棟302号

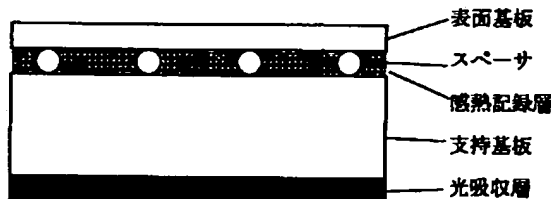
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可逆記録媒体、および該可逆記録媒体を使用した記録方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 コレステリック液晶系感熱記録記録層中にスペーサ部材を存在させることにより、コレステリック液晶系感熱記録記録層の等方相あるいはコレステリック液晶相の厚さを均一に保持することのできる、均一な記録画像、特に選択反射色の色ムラの発生を防止して良好な記録画像が得られる可逆記録媒体を提供する。

【解決手段】 感熱記録層が、例えば加熱手段により感熱記録材料の一部、あるいは全部の領域を等方相を示す温度まで到達させた後、次に記録材料をコレステリック反射色を示す温度まで冷却した後、該記録材料を急冷して前記コレステリック反射色を固定させた後、該記録材料を再び加熱し少なくともその一部を結晶化させることにより白色表示状態が形成される記録層であり、かつ該感熱記録層中にスペーサ部材を有するものであることを特徴とする可逆記録媒体。

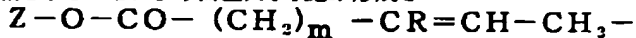


【特許請求の範囲】

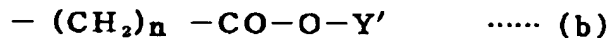
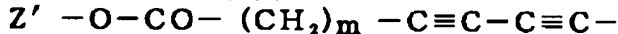
【請求項1】 少なくとも一方が透明な2枚の基板間に、コレステリック液晶化合物または該化合物を含む混合物からなる感熱記録材料で構成される記録層を挟持させて構成された感熱可逆記録が可能な可逆記録媒体において、感熱記録層が下記(1)～(3)の中から選ばれたものであり、かつ該感熱記録層中にスペーサ部材を有するものであることを特徴とする可逆記録媒体。

(1) 加熱手段により感熱記録材料の一部、あるいは全部の領域を等方相を示す温度まで到達させた後、次に前記の記録材料をコレステリック反射色を示す温度まで冷却した後、該記録材料を急冷して前記コレステリック反射色を固定させた後、該記録材料を再び加熱し少なくともその一部を結晶化させることにより白色表示状態が形成される記録層。

(2) 加熱手段により感熱記録材料の一部、あるいは全部の領域を等方相を示す温度まで到達させた後、次に前記の記録材料を急冷して、前記感熱記録層の少なくとも一部を非晶質相とすることにより白色表示状態が形成さ*

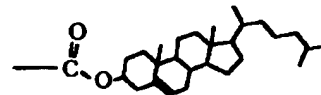
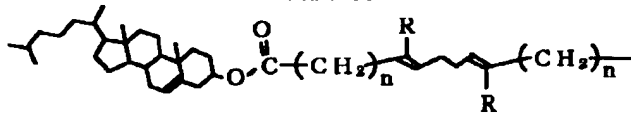


(式中Z、Yは各々独立してジハイドロコレステリル基、コレステリル基、水素原子又はアルキル基、Rは水素原子又はアルキル基を表し、式中m、nは各々独立して1以上の整数である。ただし、ZおよびYの少なくともいずれか一方はコレステリル基を表す) ※



(式中Z'、Y'は各々独立してジハイドロコレステリル基、コレステリル基、水素原子又はアルキル基、式中m、nは各々独立して1以上の整数であるものとし、Z'およびY'の少なくともいずれか一方はジハイドロコレステリル基を表す)

【請求項6】 記録層を構成するコレステリック液晶化合物が、分子量が2000以下で、ガラス転移温度が3★



..... (I)

(式中、n=5、6、7、R=H、CH₃)

☆ ☆【化4】

*れる記録層。

(3) 記録層の一部、あるいは全部の領域を等方相あるいは高温でのコレステリック液晶相を示す温度まで加熱させた後、次に該記録材料を、固定化を所望する選択波長に応じて適当な冷却速度を選択してコレステリック液晶化合物のガラス転移温度以下、あるいは常温に冷却することにより、該冷却した領域に所望のコレステリック反射色を固定して記録を行うことができる記録層。

10. 【請求項2】 感熱記録層の厚さが5～25μmで、スペーサ部材が粒径5～25μmの球状粒子である請求項1に記載の可逆記録媒体。

【請求項3】 スペーサ部材が、上下基板の少なくともどちらかの一方に固着されていることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の可逆記録媒体。

【請求項4】 前記コレステリック液晶化合物が、下記式(a)に示す化合物である請求項1～3のいずれかに記載の可逆記録媒体。

【化1】

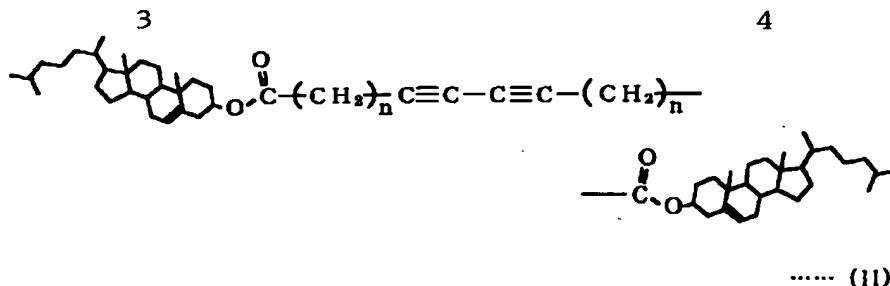
※【請求項5】 前記コレステリック液晶化合物が、下記式(b)に示す化合物である請求項1～3のいずれかに記載の可逆記録媒体。

【化2】

★0℃以上のコレステリック液晶化合物である請求項1～5のいずれかに記載の可逆記録媒体。

【請求項7】 コレステリック液晶化合物が、下記式(I)および/または(II)に示すものである請求項6に記載の可逆記録媒体。

【化3】



(式中、 $n=2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可逆記録媒体、詳しくは、加熱により情報の書き込みおよび消去の繰り返しの書き換えが可能な可逆記録媒体、特に多色表示が可能な可逆記録媒体および該可逆記録媒体を使用した可逆的書き換え方法に関する。

【0002】

【従来技術】分子量が2000以下で、ガラス転移温度が35℃以上のコレステリック液晶化合物または該化合物を含む材料からなる記録材料は、コレステリック液晶相状態より急冷することにより、コレステリック液晶相状態の反射色を常温で長時間保存でき、また、再加熱して液晶相状態に戻せば繰り返し書き込むことができる記録媒体が知られている(N. Tamaoki, A. V. Parfenov, A. Masaki, H. Matsuda, Adv. Mater. 1997, 9, 1102-1104)。高温でのコレステリック液晶相を常温まで急冷すると、コレステリック液晶相の螺旋状分子配列を保持したガラス状固体(以下、コレステリックガラス相とも言う。)になる。前記記録材料は、書き換え可能なフルカラー記録や、多値記録メディアへの応用が可能である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】コレステリック液晶系感熱記録材料は、可逆記録材料として有望な特徴を持つが、該コレステリック液晶系記録層は等方相あるいはコレステリック液晶相の状態では圧力等のストレスが加わると、記録層である液晶材料に流動が生じ、そのまま固定化されると記録層に厚さムラが発生するという課題がある。特に、基板のすくなくとも一方が可撓性を有するシートを用いたフィルム状記録媒体に対して、サーマルヘッドのような接触式の感熱装置での記録や消去を繰り返した場合、この現象は顕著になる。また、記録部の加熱面積が大きいほど、その領域内で記録層の厚さムラが発生し易くなる。

【0004】本発明は、前記従来技術の問題点の解消を目的として、コレステリック液晶系感熱記録層中にスペーサー部材を存在させることにより、コレステリック液晶系感熱記録層の等方相あるいはコレステリック液晶相の厚さを均一に保持することができるので、均一な記録*

*画像、特に選択反射色の色ムラの発生を防止して良好な記録画像が得られる可逆記録媒体の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも一方が透明な2枚の基板間に、コレステリック液晶化合物または該化合物を含む混合物からなる感熱記録材料で構成される記録層を挟持させて構成され、かつ感熱可逆記録が可能な可逆記録媒体において、該感熱記録層中にスペーサー部材を存在させることにより、前記の技術的課題を解決した可逆記録媒体を提供することができた。

【0006】図1に可逆記録媒体の構成例を示す。コレステリック反射色を観察するための光吸収層を設けた支持基板の上に、サーモトロピック性のコレステリック液晶性化合物による感熱記録層と、透明な表面基板とを形成する。感熱記録層中にはスペーサーが含まれており、感熱記録層の厚さを規制している。

【0007】支持基板としては、ガラスや、PET、PC、PESなどのプラスチックフィルムが用いられるが、これに限定されない。シート状の記録媒体を得るためには、支持基板の厚さは10μmから0.5mm程度が好ましい。光吸収層としては、媒体基板の裏面側に黒色塗料などを塗布したものや、媒体基板中に黒色顔料が分散されたものが用いられる。表面基板としては、透明性と耐熱性に優れたPES、PEIなどのプラスチックフィルムなどが好ましいが、これに限定されない。記録媒体の表面側からサーマルヘッドのような接触式加熱装置で記録する場合、表面基板の厚さは1μmから30μm程度が好ましい。

【0008】感熱記録層は、コレステリック液晶性化合物あるいはその混合物から成る。本発明で用いられるコレステリック液晶性化合物は、分子量2000以下、ガラス転移温度30℃以上でコレステリック液晶相を示し、下記のような感熱記録層を提供できるものである。

(1) 加熱手段により感熱記録材料の一部、あるいは全部の領域を等方相を示す温度まで到達させた後、次に前記の記録材料をコレステリック反射色を示す温度まで冷却した後、該記録材料を急冷して前記コレステリック反射色を固定させた後、該記録材料を再び加熱し少なくともその一部を結晶化させることにより白色表示状態が形成される記録層。

(2) 加熱手段により感熱記録材料の一部、あるいは全部の領域を等方相を示す温度まで到達させた後、次に前

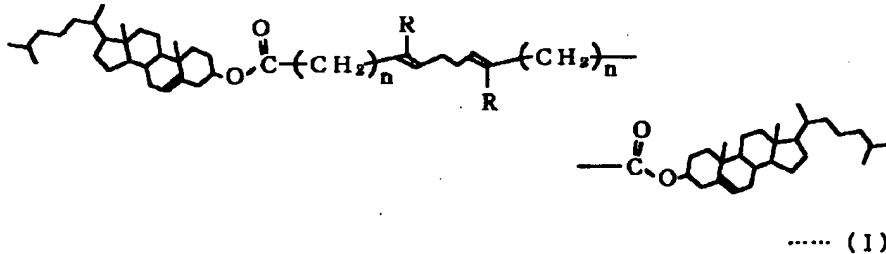
記の記録材料を急冷して、前記感熱記録層の少なくとも一部を非晶質相とすることにより白色表示状態が形成される記録層。

(3) 記録層の一部、あるいは全部の領域を等方相あるいは高温でのコレステリック液晶相を示す温度まで加熱させた後、次に該記録材料を、固定化を所望する選択波長に応じて適当な冷却速度を選択してコレステリック液晶化合物のガラス転移温度以下、あるいは常温に冷却することにより、該冷却した領域に所望のコレステリック反射色を固定して記録を行うことができる記録層。

*【0009】本発明で使用するコレステリック液晶性化合物の例としては、前記式(a)および(b)の化合物が挙げられる。具体的には下式(I)~(II)で示されるコレステリック液晶性化合物が挙げられ、またこれら化合物は混合物として使用しても良い。ただし、本発明で使用するコレステリック液晶性化合物は、下式(I)~(II)で示されるコレステリック液晶性化合物に限定されない。

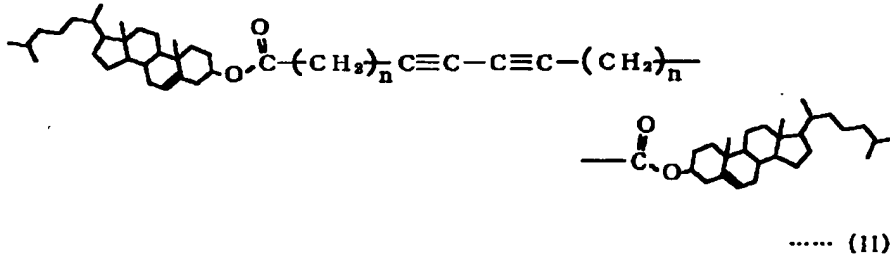
【0010】

*10 【化5】



(式中、n=5、6、7、R=H、CH₃)

※ ※【化6】



(式中、n=2、3、4、5、6、7、8、9、10)

【0011】感熱記録層の厚さは、3μm以上40μm未満の範囲が好ましく、更には5μm以上から25μm以下の範囲がより好ましい。すなわち、記録層の厚さが3μmより小さい場合、十分な選択反射率が選られず、40μmよりも大きい場合、サーマルヘッドでの印字温度にもよるが、記録層内での加熱および冷却条件が不均一になってしまい反射色のムラや白濁が生じてしまう場合がある。5μm以上25μm以下の範囲では任意の選択反射色が得るためのサーマルヘッド印字条件の余裕度が大きく、かつ、数μm程度の膜厚変動に対して目視観察上問題のない選択反射色が得られる。

【0012】表面基板側からサーマルヘッド装置で加熱記録を行うと、コレステリック液晶系感熱記録層が等方相あるいは液晶相に転移し流動性を生じるようになる。この時、記録層に加わる印字圧力が変動した場合、図3に示すように感熱記録層に厚さムラが生じたままコレステリックガラス相に固定化されてしまう。この現象は表面基板が柔らかく、厚さが薄いほど顕著になる。

【0013】本発明では、表面基板と支持基板の間に適当な存在密度でスペーサーを設けることによって、感熱記録層の流動による膜厚変化を防止することが出来る。

スペーサーとしては、液晶ディスプレイ用の一般的なス

★ペーサーを用いることが出来る。例えば、ジビニルベンゼンとスチレンの共重合体などの真球状プラスチックビーズや、SiO₂、Al₂O₃などの真球状金属酸化物、棒状のプラスチックファイバー、ガラスファイバーなどのいずれでも良い。サーマルヘッド装置のように加圧しながら加熱記録する場合、流動性を持った記録層内でスペーサーにも印字圧力が加わり、サーマルヘッドの移動方向に沿ってスペーサーが移動してしまう場合がある。この現象はスペーサー移動跡として観察される場合がある。

【0014】図4に発生例の拡大図(a)と移動跡の概略図(b)を示す。移動跡は移動の終点にあるスペーサーから尻尾が生えたような形状をしている。これは、スペーサーが移動してきた部分では、スペーサーの存在により冷却条件が微妙に変化し、最終的に固定化される選択反射色の変化として現れていると考えられる。移動跡の長さはサーマルヘッドの印字圧力やスペーサーと基板の表面性などによって変化するが、100μm程度の長さになる場合もある。またスペーサーの移動は、画像上の移動跡だけではなく、基板内側に傷を付ける恐れもある。

【0015】基板への傷つき防止のため、真球状のスペーサーを用いることが好ましい。スペーサーの高さ、つ

まり球形の場合の粒子径は $5\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましい。これは、前述のように感熱記録層の厚さを $5\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下に規制するためである。コレステリック液晶化合物を等方相まで加熱した状態で、支持基板と表面基板に最適な圧力を加えれば、スペーサー高さと感熱記録層の厚さをほぼ等しくすることが出来る。

【0016】さらにスペーサーは、支持基板か表面基板の少なくとも一方に固着していることが好ましい。例えば上記のスペーサー表面に熱可塑性接着剤あるいは熱硬化性接着剤を塗布しておき、どちらかの基板上に均一に散布した後、加熱処理によってスペーサーを基板表面に固着させることが出来る。あるいは、スペーサー粒子を散布するのではなく、フォトリソ技術やスクリーン印刷技術などを応用して任意の形状・密度のスペーサーを形成することも出来る。

【0017】スペーサーの密度は粉体の散布あるいは島状に形成した場合、 100 から 800 個/ mm^2 程度が好ましい。 100 個/ mm^2 より少ない場合は、記録層の厚さの均一保持機能が不十分になる恐れがあり、 800 個/ mm^2 よりも多い場合は、選択反射色の反射率低下が顕著になり、暗い画像になってしまう。ここでは、数個の粒子が集まって機能的に1個のスペーサーとして働くものは、その数個のスペーサーを1個としてカウントする。また、液晶材料中に重量比で1~50重量%のポリマーを混合して記録層を成膜し、液晶材料中に分散して固化したポリマーをスペーサー部材としても良い。液晶材料に対するポリマーの割合が少ないため、液晶材料中に三次元網目状のポリマー部分（いわゆるポリマーネットワーク）を形成する。液晶材料中にポリマーネットワークを形成させるには重合相分離法あるいは溶媒蒸発相分離法が用いられる。重合相分離法は、液晶材料と重合性モノマーやオリゴマー、重合開始剤で溶液を作り、溶液を支持基板上に塗布した後、あるいは基板間に挟んだ後、重合によって相分離したポリマーを形成させる。熱重合による方法と光重合の方法があり、液晶材料の特性に応じて方法や材料が選択される。溶媒蒸発相分離法は、液晶材料とポリマーと溶剤で溶液を作り、溶液を支持基板上に塗布した後、溶媒を蒸発させることによ*

*って相分離した膜を形成させる。溶液の塗布にはスピンコート法、デッピング法、ブレードコート法などが用いられる。溶剤や塗布方法は、液晶材料とポリマーそれぞれの溶媒に対する溶解性などから適宜選択される。上記の方法で作成された記録層はミクロ的には相分離をしているが、マクロ的には均一な膜となり、目視ではスペーサー部材の存在を認識できなくなる。但し、記録層の厚み保持機能は向上させるために、ポリマーの比率を多くし過ぎると、記録画像の反射率が低下してしまうため、混合比を最適化する。また、ポリマーは記録する選択反射光の波長範囲に吸収を持たないことが好ましい。さらに、記録時に加熱されるため、比較的高いガラス転移温度であることが好ましい。

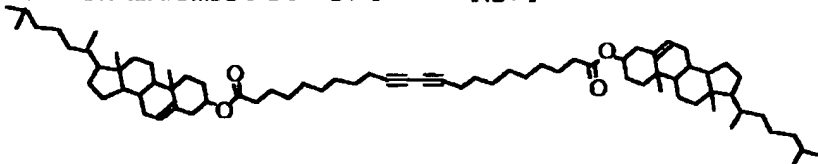
【0018】以下に本発明の実施例を示す。

【0019】実施例1

支持基板として裏面に黒色塗料を有した厚さ $75\mu\text{m}$ のポリエーテルイミドフィルム（住友ベークライト製スミライトFS1401）を用いた。スペーサーとして直径 $25\mu\text{m}$ のアラスチックビーズ（積水ファインケミカル製マイクロパールSP225）を用いた。洗浄処理した支持基板上に、イソプロピルアルコールのスペーサー分散溶液をスピンコートしスペーサーをほぼ均一に散布した。スペーサー分散溶液の濃度とスピンコート条件を調節し、スペーサー粒子の散布密度が $100\sim 200$ 個/ mm^2 となるように設定した。スピンコート後、 110°C で5分間乾燥処理を行った。

【0020】表面基板として厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエーテルサルホンフィルム（住友ベークライト製スミライトFS1300）を用いた。約 130°C に加熱したホットプレート上で、上記の支持基板と表面基板の間に下記式（III）で示されるコレステリック液晶化合物（Dicholesteryl 10, 12-Docosadienoate；式（II）の $n=8$ ）を適量挟んで等方相に溶融させ、上からもホットプレートを乗せて両基板全体を均一に加圧することで、厚さ約 $25\mu\text{m}$ の感熱記録層を形成した。その後、ホットプレート上から急冷することで、初期状態で青色の選択反射色を表示したフィルム状の可逆記録媒体を得た。

【化7】



..... (III)

【0021】市販の感熱記録プリンター（富士写真フィルム製TAプリンターNC3D）を改造したサーマルヘッド装置を用いて、全面ベタ画像を印字したところ、ほぼ均一な赤色の選択反射色が固定出来た。更に、加熱条※50

※件と冷却条件を変更して印字したところ、ほぼ均一な緑色の選択反射色が固定出来た。この書き換え動作を20回繰り返したところ、局所的に僅かに白濁した部分が発生したが、実用上許容できるレベルの均一なベタ画像

が得られた。20回使用後の記録媒体の断面を拡大観察して感熱記録層の厚さを測定したところ白濁開始部分の厚さは平均値で25 μ mよりも大きくなっていることが分かった。その他の部分は厚さ20 μ mから24 μ m程度であったが、選択反射色にムラは無かった。また、画像を拡大観察すると、サーマルヘッドの移動方向に沿ってスパーサーの移動跡が観察された。移動跡の長さは100 μ m程度であった。しかし目視観察上は目立たないレベルであった。本実施例のコレステリック液晶化合物を用いた場合、印字条件を変化させてもピーク波長が630nm程度以上の均一な赤色画像を記録することは出来なかった。630nm以上の赤色を記録するために冷却条件を変更すると結晶化が起こってしまった。また、選択反射色が記録された記録媒体を95℃のホットプレート上に10秒間程度乗せると結晶化により白濁化してしまった。

【0022】実施例2

スパーサーとして直径8.7 μ mの接着剤付きスパーサー(ナトコペイント製XC870)を用い、スパーサー粒子の散布密度が200~400個/mm²となるように分散液濃度とスピンコート条件を設定し、110℃で5分間乾燥処理の後に、更に150℃で20分間の固着処理を行なった以外は実施例1と同様にしてフィルム状の可逆記録媒体を得た。また、実施例1と同一装置で書き換え動作を繰り返したところ、20回後でも全面に均*

*一な選択反射色を得られた。また、記録媒体の断面を拡大観察して感熱記録層の厚さを測定したところ、厚さ8 μ mから10 μ m程度ではほぼ均一であった。更に画像を拡大観察しても、尻尾状のスパーサー移動跡はほとんど観測されなかった。

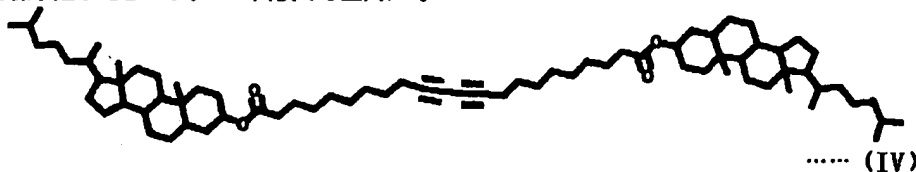
【0023】実施例3

コレステリック液晶化合物として式(I)のコレステリック液晶化合物のR=H、n=6を用いた以外は、実施例1と同様にしてフィルム状の可逆記録媒体を得た。実施例1と同様な装置を用い、加熱条件と冷却条件を調整して印字したところ、ピーク波長が約700nmの赤色の選択反射色が記録できた。実施例1と比較して、より長波長色の記録が可能となった。

【0024】実施例4

コレステリック液晶化合物として式(IV)のコレステリック液晶化合物を用いた以外は、実施例1と同様にしてフィルム状の可逆記録媒体を得た。実施例1と同様な装置を用い、加熱条件と冷却条件を調整して印字したところ、ピーク波長が約580nmのオレンジ色の選択反射色が記録できた。この記録媒体を95℃のホットプレート上に10秒間乗せても結晶化による白濁化は起こらなかった。前記コレステリック液晶化合物を用いることで、コレステリックガラス相の熱安定性が向上した。

【化8】



【0025】比較例1

支持基板上にスパーサーを散布しない以外は実施例1と同様にしてフィルム状の可逆記録媒体を作成した。スパーサーを挟んでいないにも関わらず、初期の記録層の厚さは約8 μ m~10 μ mとなり、ほぼ均一であった。実施例1と同一装置で書き換え動作を繰り返したところ、2回目から反射色のムラが発生し始め、8回後では記録層が無くなってしまった部分と完全に白濁した部分がムラになって発生した。記録層の厚さがクサビ状になっている数箇所の断面を拡大観察して感熱記録層の厚さを測定したところ、ムラの無い充分な選択反射色を得られる膜厚範囲は平均5 μ mから平均25 μ mの範囲であった。すなわち、直径が5 μ mより小さなスパーサーを用いると選択反射率が低下する可能性があり、直径25 μ mより大きいスパーサーを用いると実施例1のように白濁部が発生する可能性があり、好ましくないと判断した。

【0026】

【効果】1. 請求項1

※コレステリック液晶化合物またはその混合物からなる感熱記録層中に、感熱記録層の厚さを規制するスパーサー部材を存在させることにより、等方相あるいは液晶相の状態で圧力などのストレスが加わると記録層であるコレステリック液晶材料に流動が生じ、そのまま固定化されると記録層に厚さムラが発生するという問題を解決することが出来た。

2. 請求項2

40 特に、スパーサー部材を粒径が5 μ m以上25 μ m以下の球状粒子とすることにより、感熱記録層の厚さを5 μ m以上25 μ m以下に設定することができ、充分な選択反射率が得られ、かつ、冷却条件の不均一性に基づく白濁部の発生を防止し、均一な選択反射色を得ることが出来る、かつ、冷却条件の不均一性に基づく白濁部の発生を防止することができる。

3. 請求項3

前記上下基板の少なくともどちらか一方にスパーサー部材を固着させることにより、サーマルヘッド印字時のスパーサーの移動を防止し、記録画像中のスパーサー移動

跡の発生を防止することが出来る。

4. 請求項4

請求項1～3の効果に加えて、記録できる選択反射色の範囲が長波長側に広く、赤色が記録できる可逆記録媒体が得られた。

5. 請求項5

請求項1～3の効果に加えて、記録されたコレステリックガラス相の結晶化温度が高く、熱安定性に優れた可逆記録媒体が得られた。

6. 請求項6～7

10

請求項1～3の効果に加えて、単純な操作により、迅速に室温で安定に保存できる可逆記録媒体が得られた。

【図面の簡単な説明】

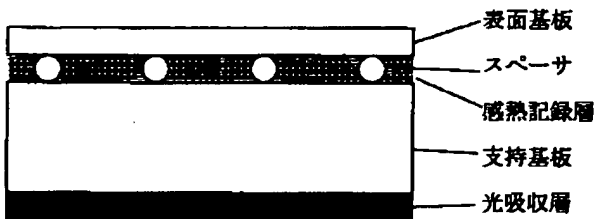
【図1】本発明の記録媒体の一構成例を示す図である。

【図2】スペーサーを記録層中に存在させないため、記録層に厚さムラが生じた状態の記録媒体の構成例を示す図である。

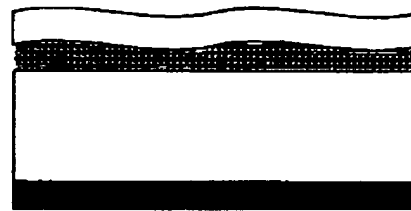
【図3】スペーサー移動跡の拡大写真図である。

【図4】スペーサー移動跡の概略形状を示す図である。

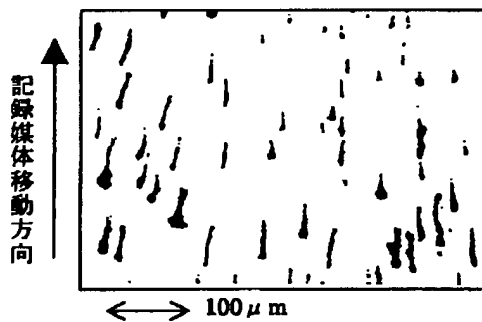
【図1】



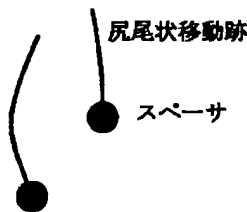
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

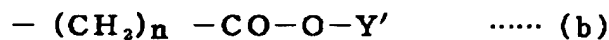
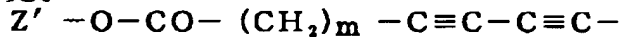
【提出日】平成12年1月14日(2000. 1. 14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更



(式中Z'、Y'は各々独立してジハイドロコレステリル基、コレステリル基、水素原子又はアルキル基、式中m、nは各々独立して1以上の整数であるものとし、

【補正内容】

【請求項5】 前記コレステリック液晶化合物が、下記式(b)に示す化合物である請求項1～3のいずれかに記載の可逆記録媒体。

【化2】

Z'およびY'の少なくともいずれか一方はジハイドロコレステリル基、またはZ'およびY'の両者はコレステリル基を表す)

フロントページの続き

(71)出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(71)出願人 391010471
岡村製油株式会社
大阪府柏原市河原町4番5号
(74)上記4名の代理人 100094466
弁理士 友松 英爾 (外1名)
(72)発明者 杉本 浩之
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 二村 恵朗
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 玉置 信之
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質
工学工業技術研究所内
(72)発明者 松田 宏雄
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質
工学工業技術研究所内
(72)発明者 木田 吉重
大阪府柏原市河原町4番5号 岡村製油株
式会社内